

Cite No. 4.

Abstract of Japan Patent Pub. No. 52-23986

A method of making a stack, comprising depositing a metal layer on a base material by sputtering, the metal layer comprises a material selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, cadmium, Al, titan, Sn, Pb, vanadium, tantalum, chromium, molybdenum, manganese, iron, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, and platinum, the thickness of the metal layer is between 0.5A to 100A, and coating an adhesive agent on the metal layer. The method can enhance an adhesion of the adhesive agent.

BEST AVAILABLE COPY

④日本国特許庁

④特許出願公告

特許公報

昭52-23986

③Int.CIA

登録記号

④日本分類

序文登録番号

④公報 昭和52年(1977)5月28日

C 23 C 15/00
B 05 D 3/00
B 32 B 16/00
C 09 J 5/0212 A 27
13(7)D 62
24(7)A 32
25(7)A 3
24(5)A 027128-42
7128-42
706-37
2102-37
7102-42

説明の数 1

(全 9 頁)

③著者性の改良された被覆体の製造法

①特 要 昭46-51087
②出 願 昭46(1971)7月12日
公開 昭48-17577
登録 昭48(1973)3月6日發明者 塩山武夫
大曾百瀬山2の5西水幸雄
大曾市北大路1の3の28林錦二
大曾市西山2の13の1

小川正幸

河所
立浪正一
京都市右京区太秦安井東道町2鶴原康夫
大曾市西山2の4の13の3③出願人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋家町3の2

④代理人 弁理士 小川一美

⑤特許請求の範囲

1. 固体表面に直流スパッタリングあるいは重複蒸着の高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングに上銀、銅、金、並びにカドミウム、アルミニウム、チタン、銀、鉛、ハナゲウム、スズタル、タング、セリブラン、マンガン、鉄、コバルト、ヨウ素、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金のうちの1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が成分析で上記以外の他の元素との結合からなる合金を重量平均分子量で0.5A~1.0A程度したのち、これに接着剤であるいは接着剤を塗布することを特徴とする接着性の改良された被覆体の製造法。

本発明は有機物質固体、無機物質固体さらには

これら両者の複合化物質などの固体表面に各種有機化合物からなる接着剤、塗布剤を塗布するにあたって固体表面との接着性を改良するための表面処理された被覆体を製造する方法に関する。

5. 近年工業の発達につれて無機物質、有機物質を問わず、それらの固体表面上に各種有機物質に合致樹脂を形成、エマーブロンあるいは溶融状態で強力あるいは接着し、膜層を形成させるか、または他の固体と接着させることが多くなつた。10. その被覆体と塗布剤との間の異種化方法としては種々のものが採用されているが、必ずしも充分ではなく次に述べるような種々の大きな欠点を内包している。

たとえば、化学処理においては一般的にわゆる15. エマーブラングをするため固体表面が著しく粗れを呈し、とくにフィルムの如く高い透明性を求める場合には、この粗面化による透明性の低下は重大な欠点を呈す。グラフト場合も一般高分子のものはグラフトせず、たまたまグラフトしても、必ずしも期待どおりの効果があがらず且つ定期、反復等などを用いるグラフトが多いため、操作がむづかしく、コスト高にもなつて一般には使われない。

物理的処理も一般に表面を粗くする方法からなり、上記の化学エマーブラング処理に似た欠点を有する。しかしも異種化の効果は、とくに表面を少々粗くしたり、酸化する際の火薬や熱処理では実質的に殆んどない。

電気的処理ではコロナ放電処理が最も多く用られている。この方法は簡単であるが、ポリプロピレンやポリエチレンの如く、もともとさわめて接着性の乏しい合成樹脂の接着性改良には確かにでも導電力が向上すると同時にとくに高分子の接着性が向上するとともにとくにたとえば高分子の接着剤シートの如き低接着力で満足せざるものなどには利用できるが、これらよりやや接着力があるポリエチレンテレフタレートなどには殆ど全く実質的な向上が防げできない。また、たと

えば合成高分子固体物質にもその化学構造などに

上の選択肢があり、まして複数種樹脂や、複数種と複数種の複合樹脂などに対しても、全く表面処理化の効果がないかといは効果が実質的でない状態になる。

その他の従来の表面処理も、日々検索されているが、まだ実質的な本格的な利用がなされておらず効果が少いかといは効果は実現性に問題たる観点が多い。

アンダーコーティングは周知の通り、他の樹脂を予め樹体上に塗布するので、それだけ手間がかかり、多くの実用手法にラグナシ、解離を生み出さないアンダーコーティング剤を選択することほどむづかしく、且つもともと接着力の乏しい樹体の表面に初期的な接着力を与えるアンダーコーティング剤は乏しい。

本発明は、これら従来の表面処理化樹体表面処理に対して面倒的な効果と、簡便な装置、技術で表面処理化処理を与えることができる。

本発明は次の方針によつてその目的を達成することができる。すなわち本発明は、被処理面に直接スパンタリングあるいは直接電気の高周波スパンタリングあるいは熱焼成スパンタリングにより樹脂、金、玉ねぎ、カドミウム、アルミニウム、チタン、銀、銅、パナジウム、タンタル、クロム、セリウム、マグネシウム、鉄、コバルト、ヨウ素、ヨリゾウム、ニッケル、パラジウム、白金のうちの1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外の他の元素との組合からなる合金を直線平均厚さで0.5ミクロン～1.0ミクロンしたのち、これに接着剤あるいは接着剤を塗布することを特徴とする接着性の改良された樹体の製造方法に関する。

従々の特徴条件と範囲およびその理由を以下に述べる。

まず、本発明の表面処理(金属スパンタリング)を受ける固体は、主として有機化合物からなる接着剤・接着剤との接着力を乏しい或は接着力を向上したい固体である。このうち有機質固体としては紙、ゴム、皮革、木材、竹材などの天然物に由来するものもある。このうちとくに紙および各種加工を施した紙、ゴム、皮革は本発明の効果が大きい。しかし、更に本発明の効果を高めしむる有機質固体として合成高分子樹脂がある。これらには、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ-

エーテルバランテシードなどのポリオレイン樹脂、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ氯化ビニル(ただしポリクロロエチレンは効果がなく、本発明から除外する)、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル樹脂およびその共重合体樹脂、各種のポリメチルメタクリレートなど代換されるアクリル樹脂、ポリステレン、A-B-S樹脂、A-S樹脂、各種のポリブタジエン、クロロブレン、クロロブレン共重合体などに代換される合成ゴム、ポリアクリド樹脂、ポリエチレンケラフィレート、ポリニチレンイソブタノートなどに代換されるポリエスチル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリアミド、イミド樹脂、フェノキサン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリブニレンオキオキド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリクロレタン樹脂、シリコーン樹脂、また、アモニア樹脂、セルロース、セルロイドの再生樹脂、ポリブチドなどがあげられる。

また、エノール樹脂、ポリマリン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ニトリル樹脂、熱硬化型ウレタン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、熱硬化型ポリニスチル樹脂などに代換される熱硬化型樹脂などもあげられる。

本発明の対象となる被処理固体は、高分子樹脂としてこれら上記の樹脂に限定されないことはいうまでもない。またそれらの相互の複合物も用いられ、また他の固体の上に、これらの樹脂が被覆されていて、これらの被覆樹脂層に本発明の方法を適用することも可能である。

また、上記したように、これらの樹脂および他の有機質物も含めて、複数に塗がした層上に本発明を適用することもできる。たとえば、ゼラチン膜上にさらに他の被覆層を形成する場合、該ゼラチン膜上に、本発明の方法を適用して金属をスパンタリングし、しかるのち、目的とする接着剤をコートし被覆することになる。

無機質固体としては各種の金属を対象とすることができるが、金属は一般にそれほど接着性がとくしくないので、対象としなくともよいものもある。しかし鉄鉱、本発明の方法を適用すれば効果があり、とくに接着力の不足な金属固体面上により接着力を示すスパンタリングを付与させ、しかる

(3)

特公昭52-23955

のちに塗装・被布処理することは有効である。また、金属の酸化物、その他の化合物に対しても適用できること、その他のセラミックや陶器、アルベス、ガラス、炭素製品などにも充分適用できる。

さらに、前述のように無機質固体と有機物固体の混成複合固体にも適用できる。たとえば無機物粒子を熱加成した合成樹脂成形品などにも適用できる。これらの対象とする固体の特徴は、極端に列挙すれば非常に多いので、上記の例示の外は後述の実施例などで例示にあれる。

このような固体表面は本発明の主要構成部分であるスペッタリング処理を経けるに先立つて、必要ならば前述した各種の表面処理を含めて、各種の化学的表面処理、物理的表面処理、電気的表面処理の1種またはそれ以上を受けることはできる。¹⁵これまたとえば本発明の易接觸化のための表面処理の効果をさらに助けるためにおこなう必要がある場合もあるが、一般的には必ずしも必要ではなく、省略することもでき、省略することによって異様化の効果が大幅に減ることとは殆んどない。²⁰ただ、たとえば被處理固体面上の接着の妨げとなる污染物を除去したりすることによつて本発明をより効果あらしめる場合もあるので、適宜その場合場合によつて該前段階処理を採用すればよく、その採用を妨げるものではない。通常な組合せによつては比較的より有効に働くことがあり、コロナ放電処理と本発明の金属スペッタリング、イオン洗浄処理と金属スペッタリングなどは効果のより発現する傾向(たとえばボリオレフィン樹脂)もある。

かくして選ばれた固体表面に次に算定する金属をスペッタリングし、しかるのも被布物、被布物を被覆するのが本発明において重要である。金属としては、

錫、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、³⁵チタン、錳、鉄、バナジウム、タンタル、タロム、セリブデン、マンガン、銅、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、ペランガム、白金などである。

これらの元素は、1種のみ導入で用いられるか、或はこれらの元素の2種以上が(たとえば奇数か偶数として)同時に用いられる。また、上記の元素の1種あるいは2種以上が合併として主成分となる組合比率で上記以外の他の元素との混成にてなるも被成物(合金)を用いてよい。尚、上記

の元素を生成分とするといい意味は上記の金属元素がスペッタリングした速度において実質的に、研磨した前記の各種固体面および導熱表面の半分以上をおおつてのことである。スペッタリング⁵は、スペッタリング効率が元素や化合物間に異なるので該定義はスペッタリング前の試料の重量比で各試料では終わらない。強いて表わせば、スペッタリングした際の中ににおける絶対比率が少くとも上記の有効な金属元素群が合計として60%以上を占めることである。

これらの元素および生成元素は、前記した各種の固体面上に、通常スペッタリング、電流電流を重複した高周波スペッタリングあるいは高周波スペッタリングによって被覆される。

スペッタリングの条件としてはある程度の真空下の放電を判別するので、封入ガスの種類と、ガス圧によるが、一般に深閑気ガス圧は、¹⁰10⁻¹~10⁻²Torrであり、充満する電極間の電圧は制限する試料-被處理物間の電極間距離(一般に1.0mm~5.0mm程度が使い易いが、これ以下、これ以上でも可能である)によるとするが、¹⁵2.5V~6.0V程度が適用される。勿論これ以下でも、電極間距離と電離気圧力によつて可能であるので必ずしも規定正確度に限定されることはない。同様に周波数は特にこれらの範囲では1.5~5.0MHzとなつているが、これより低サイクル、高サイクルでも利用できる。

封入ガスは数多くの種類が有効であり、空気、水蒸、酸素、窒素などのガスでもよく、アルゴン、²⁰ヘリウム、キセノン、ネオン、クリプトンなどの不活性ガスでもよい。またその他の、たとえばアーモニア(NH₃)などが電離するガスであれば有効である。

本発明の特徴は、これらの物質を上記の各種固体面上に上記の条件下で充電せしむれば、²⁵スペッタリングしてよい。ただスペッタリング層の厚さについては例えば後記の第1段からもわかるようにスペッタリング層の厚さは重量平均厚さにして0.1μあたりから始まり、20.000μまで及ぶが層を効果的に行は0.5μから1.0μまでである。1.0μまではスペッタリング金属は不連続な膜つまり島状をなして形成しているが、厚さが1.0μを超えると連続膜つまり島状焼がなくなり、スペッタリング層の厚さが増加する毎に

<4>

特公昭52-23936

は表面吸着があがらない。0.5mから100mの距離に形成したのち、各種の天然および合成樹脂接着剤および塗料など、直として有機化物からなる接着剤、塗布剤を塗りし、あるいは繊維類の接着剤とさらて接着をすると、塗布層と、被接着物あるいは被接着固体表面とのいすれとしても接着力が強くべきことをきかめて接觸したことである。前述のとおり既述の既知の各種の化学的、物理的、電気的処理では得られない接着強度を有するあるいは表面の大抵な状況を除なうことをなく、実験した接着力をみると見出したことである。さもなくば目すべきことは、これらの金属元素の付着は表面の真面積接着層によって、たとえば既に0.01mm以上なら工芸的に較易に、またそれ以下でも程よくと思えば得られるとところの接着強度を各種の固体上に形成し、本発明と同様に有機化合物からなる接着層、塗布層を形成成したときに比べ、後者の強力な接着性を与えることである。つまり既に真空蒸着によつて被接着固体上に規定量金属接着層を形成し、しかもその接着剤、塗布剤を塗布するのとは無清防腐および接着の強度が根本的に異なることを見出したらとである。

たとえば、ニッケルを真面積スペックティングでたとえればまとめて0.01mm及び付着されたポリエチレンテレフタレートの半曲面フィルムに対し、エボキシ接着剤をコーティングして薄膜を形成したときの接着力が1.8N/mm方向の剥離に対する0.02N/mm～1.0N/mmの強度であり、これは既ニッケルを真空蒸着しなかつたときの該接着層の強度と同じか、あるいはむしろ低下した値であるくらいである。これらの傾向はニッケル以外の金属の場合でも同様にあてはまり、詳細の一節を実施例によつて示した。

スペックティングによつて被接着固体上にスパッタされた上記の規定量接着層の上に形成される接着層は天然物および合成樹脂接着剤、塗料である。たとえばこれらを例示すると、天然物ではセラカシ、ゴム接着剤、ニカド、その他メノバク接着剤等、さらにはセルローズ系の接着剤でも有効である。

合成樹脂接着剤、塗料としては非常に多くあり、たとえば合成ゴム系のもの、熱可塑性樹脂のもの、(シリコンゴムアルコール、シリコン系オーバル、シリビニルブチラールなどを含む)シリロゲン化ビニル、アクリル共重合体、シリコンオーバル、シリアミド、シリカミド、シリアミドイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ケレタン樹脂、エトロセルロース、マセダートなどの合成セカルース樹、スマッシュ樹脂、尿素樹脂、尿素メタミン樹脂、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂などがあり、これらは主として接着またはエマルジョンなどの形で塗布、接着してつかわれるが、次のポリオレフィン系樹脂、(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)アイオノマー、などを含めて熱硬化樹脂や熱可逆でも効果が出る。

上記の塗料、接着剤のうちでもとくに效果のあるのがエボキシ樹脂接着剤、塗料剤、ウレタン樹脂接着剤、塗布剤、スマッシュ樹脂接着剤、塗布剤、セラチンなどである。

また当然のことながら、これらの塗布剤は必ずしも液体の樹脂からのみ成つてゐる必要はなく、共重合体であつてもよく、また混合ブレンド樹成でもかまわない。さらに他の充填剤、着色料や熱硬化樹脂、安定剤、促進剤、耐候防止剤、感光剤、その他助起剤が含まれてゐることも避けない。たとえば、活性炭粉などが混入された塗料や、ハロゲン化銀などの感光性粒子や、ジアン化合物などの紫外線吸収剤が混入された塗布剤であつてもかまわない。むしろ本発明はこれら高分子のように從来ペーメフィルムなどとの接着性が乏しいために高分子化アンカーコーニングを他の樹脂で、いちど形成しなければならないが、本発明の方法をとることによつて効率よく樹脂化され、且つ、性能の効果が大きくなることによつて利得が得られるものであり、したがつて各種の利用対象となるものである。写真フィルムの場合は、たとえば銀、銅製の細きものは溶接性を阻害する元素として一液に入れられているが、これら以外では必ずしも酸素を阻害するものもあり、たとえば金、白金のようにも充分利用できるものがある。

実施例 1

2枚間にポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み25ミクロン)の上に真鍮めっき層を本発明の方法によつて接着してスペックティングして付着し

(5)

特許 昭52-33986

10

た場合と、真空環境によつて付着した場合を比較した。まず、スペクタリングは盤純スペクタリングをおこない電極の高い位置側の金属性の水素ドームとし、この下に被フィルムをスペクタ管が規定するになるような速度で通過させた。しかし非常にスペクタ漏れが悪い場合には速度が速度にすぎずオイルムは感的な振動を与えるので、とくに5.0cm以上の厚みでは、3回以上の被膜スペクタリング付着をした。

対向する陰極側には蒸気および過の膜（いずれも純度は99.999%以上）をつけ、放電は対向する上記ドームの曲率を同じとして電極間距離を均一になした。電極間隔は一回、2.5mmに固定し、電圧は3kV、電流は1mA、陰極側の板の面積（幅6.0cm×長さ1.0cm）に別し、6.0cmとした。

真空室内にビアルガスをリーターベンによって導入し、真空度を 10^{-3} Torr メーターに保つた。

他、厚みが0.1mm以下はフィルムの引張速度が速めややきるので、スペクタリング速度をより多くより3.0cm/minにして試料を得た。

このようにして得た金属性スペクタフィルムは封

しきは多岐開拓中興株式会社製³エビート⁴ G72「透鏡」⁵およびボライミド樹脂西化剤（カドイン工業社製）メタメイク⁶ 1500⁷「透鏡」を真空化⁸ 1.1時間いでダブルエチルケトン（醇酸アカルト：1-C volume）混合溶剤に浴かし、熱湯浴みが乾燥後約3ミクロンとなるよう乾燥した。遠赤外、冷媒冷却（キシレン）を乾燥装置、同じくメバク処理された上記ダブルエチルケトンを混合させ蒸発し、8.0cmにて一昼夜ヤードリングして乾燥テストに供した。乾燥はインストロンにより1kg荷重試験、試験1.0Gmとして引張速度4.0cm/minでしらべ、粘着力の平均値で表わした。

一方、比較実験にした真空蒸着は試料をモリブデンシルクが化入れ、放電ガスに過酸化鉄して真空度を重ねについては 10^{-3} ~ 10^{-2} Torr 下、アルミニウムについても 10^{-3} ~ 10^{-2} Torr ICで、規定厚み當法のフィルム半導體真空蒸着方式により行なった。

粘着力の評価は、上記のスペクタリングの場合と同じ方法を採つたがこれからの結果を第1表にまとめた。

(6)

特許: EP 5 2 - 2 3 9 8 6

12

(第12表／吸着の実験結果を表わした)

金網の種類 射泡原のみ 射泡原のみ (オングストローム)	第 1 号		第 2 号	
	本実験法 (スパッタ (リング法))	真空蒸着法	本実験法 (スパッタ (リング法))	真空蒸着法
	接着力	接着力	接着力	接着力
0.03	80	—	50	—
0.10	180	—	100	—
0.5	300	—	250	—
1.0	300	—	600	—
3.0	700	—	600	—
10	700	—	750	—
50	500	4.0	350	7.0
100	400	3.0	500	6.0
500	200	3.0	300	3.5
1000	200	1.0	150	3.0
2000	100	0	100	2.0
3000	20	0	40	2.0
ブランク(付着なし)	50	6.0	50	5.0

第1表の結果からわかるとおり、本実験の方法をとることによって著しく接着力が向上することわかる。しかしこれを真空蒸着法で得たものと比較すると明らかに本実験は良好な接着力を示す。とくに蒸着法の場合比較的選目の基板膜の場合でも接着力が得られず、よくに該金属膜とフィルムとの界面での剥離が多いようである。そして該金属膜が厚くなると接着力は低下し、とくに蒸着では一概に蒸着する如き該前の前処理がないので接着力がない。

尚、蒸着法においては50A以下では接着力は該金属膜の接着力と該膜および真空度の関係が、従来一般に蒸着する限界の数1.0~1.5A(数1.0~1.5)以上にしてからよくロンドロールして蒸着することができます。つまり多くが蒸着しすぎないように注意が必要なことが見つかる程度下で蒸着蒸着することが求めます。比較することができなかつた。しかし上記の結果と経験からみて、実験的に該金属とベーベル

の接着力が向上し、したがって接着力、塗布剤との接着力が向上することは容りられない。

実施例 2

実施例1において封入ガスを空気、酸素、窒素、ヘリウムを入れたが、同様の結果をもつ特徴を得た。封入ガスの種類による差は実験結果なかつた。

実施例 3

実施例1において、ボリエチレンテレフタレートフィルムのかわりに厚み50μのポリイミドフィルムを用いた。圓筒スパッタリングの条件は実施例1に準じ、スパッタリングする金網に鋼、ニッケル、銀、蒸着、オーフン、鋼、アルミニウム、ペラジウム、金を選び各々3基膜を形成した。これらに時間ヒート処理ヒートヒート条件は接着力試験用錠“カントX1.0g”、「規格」)を用ひ約2ミクロ秒燃焼し、同様に金網スパッタリングがされた該フィルムで蒸着した。

接着力は、無処理グランクが3.0~3.02/cm

(7)

特公 路52-23986

13

種であつたのに対し、いずれも本発明の方法を施つたものは 2.0.0 ~ 4.0.0 タン/cm²と大きい値を示した。

接着剤としてこれ以外に、プロピレン～亜化エチレン共重合体 PEP を厚み約 1mm にダイスパージョンコートし、熱融着法で同様に処理面側の接着をしたものとところ。プランク 4.0.0 / cm² に対して 3.0.0 ~ 5.0.0 タン/ cm² を示し、良好であつた。

実施例 4

実施例 1 において、ポリエチレンテレフタートフィルムおよびポリカーボネートフィルム、ナイロジカルフィルムを用い、錫、銀、金、銅、ガドリウム、アルミニウム、チタン、錫、錫、ハニタクム、タンタル、タロム、モリブデン、マンガニム、バクツムを各厚み約 1mm 付着し、これに前記の酢酸ビール塗化ビニル共重合体接着剤を各厚み約 1.0mm 塗布し、同様に接着して接着力をみると、プランクの接着力に対して 5 ~ 最高 2.5 倍の接着力を示した。とくにタロム、錫、ハニタクムがよく、錫、錫などがこれに続いた。

実施例 5

実施例 4 において実施例 1 の直流スピナタリニアではなく、直流を 5.0.0 ガル/秒接続し、1.3.5.5 MHz の高周波にて 4 KEP 加して同様厚み、直流电压の高周波スピナタリングした。結果は実施例 4 と大差なかつた。

実施例 6

ポリプロピレンの 2 構成物フィルムを①そのまま、②クロロ放電処理してのち、ニグケルを実施例 1 の方法によつて厚み約 1mm 付着し、エチレン～酢酸ビニル共重合物にて処理面側の接着率(厚み約 1.0mm)をしたものと接着力を調べた。

接着力は①においてはプランクが 4.0 タン/ cm² であつたのが、4.0.0 タン/ cm² に向上し、②においては 2.0.0 タン/ cm² が 5.0.0 タン/ cm² へと向上した。

実施例 7

拘束はプリント回路などにおいて有用であるが、その主な形ではプラスチックフィルムとは接着力が強く、問題がある。そこで実施例 1 の方法で、厚み 3.0mm の無鉛回路基板接着剤(ただしトリクロレンで表面清浄化してある)上に、アルミニウムおよびバクツムを厚み約 1mm スピナタリングし、同様にバクツムを厚み約 1mm スピナタリングし、

14

ポリエチレンテレフタートフィルムおよびポリアミドイミド共重合フィルム面と、継続強和ガリエスタル樹脂接着剤(東洋精工社製“エヌテルレジン”#3.0 “漆膜”)にて、厚み約 1mm なる。

如く、熱融着して接着剤強力をしなべた。

フィルムおよび鋼板とも埋め縫の場合は概か約 1.0.0 タン/ cm² の接着力で、フィルム側にバラツキをスペクタリングしたものののみでも 2.5.0 タン/ cm² の幅であつたものが、鋼板およびフィルムとも共重合スピナタリングしたもののは落くべきこと比、1.0 タン/ cm² ~ 1.5 タン/ cm² へと向上した。

実施例 8

実施例 6 において、鋼板の代りにガラスの導管(厚み約 1.0mm 面積 5.0mm²)を用い、該ガラスフィルム表面を直流電圧 3.0.0 ガルト通電した。高周波部端子 4.5.5V の感應板(3.3.5.0 MHz)によいわゆる逆スピナタリングによつてガラスフィルム導管のスピナタリングを約 1 秒間、電流強度を 1.0A にしておこなつたのち、同様にアルミニウムおよびバクツムをスピナタリングし実施例 6 と同様にフィルムを同様に接着した。接着力はスピナタリングしないガラスとバクツムスピナタリングしたフィルム間の接着力が 2.0 タン/ cm² で、スピナタリングしたガラスとスピナタリングしたフィルム間が 2.5.0 タン/ cm² であつたのに對し、双方とも上記金属スピナタリングしたものは 2.0.0 タン/ cm² ~ 1.0 タン/ cm² と飛躍的に向上した。

実施例 9

本発明の場合(八) 2 构成物)ポリエチレンテレフタートの厚み 2.5 mm のフィルム上に、NI を厚み 2 mm 実施例 1 の方法にて直流スピナタリングした。該スピナタリング面に次の経皮の接着剤が混ぜた漆膜データをコーティングした。

チタニウム 2.0.0 粒子 3.0. % (wt.)

ウレタン変性ポリエチル
樹脂(日本ポリクリン社
製“エクシオラン”3.0.0 g
“漆膜”)

トリメチロールプロパンと
ヘキサメチレンジイソシア
ネート(日本ポリカ
ルタイン社製“漆膜”)

-131-

相付く鉛筆フチル：鉛筆
エチル：トルエン 2:1:1 約 5±5% (v/v)
1:1:1 (v/v 比)

(8) 單品 S 2 → 23286
イシム上に、銀を厚み 2 層直線スパッタリングし
て付着した。この銀スパッタ面に、次の組成から
なる銀電極塗料を塗布した。

これらの組成の乳液をボトルで 4 時間分
散熱研磨グリビセロールコーナーにより薄み 1.2
mm になるようヒートし、半導時乾燥後、カレン
ダー加工で厚み 0.5 となるようプレスした。プレ 10
× 強 6.0 にて 4.5 時間キニアリ試験に供した。

比較例の場合(4)

一方、上記の N1-S パックタリングしたボリエチレング
リブターレートフィルム上に、日本ボリウレタン製
ウレタンバインダーカーバイクラン柔性ボリエステル糊 15
脂(日本ボリウレタン社製)、一ツボラン 3002
(「超撥」)とトリメチロールプロパンと 1:1
トルエンジオノニアオード付加物(日本ボリウレ
タン社製)コロネートTM (「超撥」)を 7.0 部対
3.0 部を混合し、鉛筆フチル：鉛筆フチル 1:1
(v/v) 液にて厚み約 1.5 ヒートキニアリした。
接着テープボリエスカルフィルム上にきらむ
N1 を均し手動で間に塗みたスパッタリングして、
上記の銀電極塗料を同様にマーテして接着力を比
較した。

接着力は銀線ビニル塗化ビニル共重合体接着剤
を放電性層に発打ちし、これにさらに塗化ビニル
の溶液フィルムを被覆して強力な接着を形成して
実驗例 1 と同様に剥離強着力を測定した。

まず、上記の N1-S パックタリングをしないで鉛
筆塗料をコーティングし、キニアリしたものは接
着力が 5.0 ~ 1.0 0 g/cm² の範囲で、セロファン粘
着テープでも容易に剥離した。

しかし、ボリエステルフィルム N1-S パック
タリングした後電極物塗料をマートした時の場合は
接着力が 7.0 0 ~ 9.0 0 g/cm² となり、セロファン
粘着テープおよびセロファン粘着テープより
もはるかに粘着力の強い日本電工社製の粘着力の
強いボリエステルフィルム粘着テープでも全く相
容を示さず、既存のビデオテープより接着力が大
きかつた。また、(8)の場合は、接着力が 1.0 0 g/cm²
以上で、1.5 g/cm² の範囲にまで達したうえで前述
の銀線ビニル塗化ビニル共重合体接着剤の接着力
ではスチールオーナーして測定不可能であつた。

	蒸留水	3.3 cc
A液	セラチン	2.9
(7.0 g)	KBr	8.9
	KI	3.3 g
B液	蒸留水	100.00
(約 0.8 g)	硫酸銅	1.0 g
C液	蒸留水	3.0 cc
(7.0 g)	セラチン	1.8 g

常法により、A と 3 液を混合熟成し、さらに C
液を加えて冷却凝固し、さらに熟成をおこなつた
のち、1.0 g あたり 3.5 cc 蒸留液を塗布し乾燥
して銀線フィルムとした。該銀線フィルムの
接着力は各種の粘着テープなどでは倒離せず良好
であつた。

一方、銀をスパッタリングせず熟成後のボリエ
ステルフィルム、トリプタートフィルムはいす
れもセラファン粘着テープで容易に剥離した。
然、銀線を剥離せず、セラファンを生成分とした
Goldingだけでも同様に接着力増加の効果があり、
充分写真フィルムの利用が可能ことを示した。

実験例 1-1

本実例の場合(4)

実験例 7 の無電解メソキシして得た鋼管(厚さ
2.0 mm)を使用してその表面に銀を 5 層スパッタ
リングした。これに接着剤を有するフィルムとし
て銀線和ボリエステル樹脂接着剤(東洋紡社製
「エヌアルゼン」)を 3.0 (「超撥」)を介してペ
ンシルムをスパッタリングした二組延伸ボリ
エテレンゲレーティングフィルムを使用し、該接
着前層を、前記した端を 5 層スパッタリングした
銀箔に重合し、熱溶着した。接着力は 7.0
g/cm² の範囲を示した。

比較例の場合(4)

実験例 7 の無電解メソキシして得た鋼管(厚さ
2.0 mm)を使用して、その表面には鋼管スパッタ

(9)

特公昭52-23063

27.

リング加工せず、そのままこれに前記Aの接着剤同じ接着剤塗布おりエチレンテレオラレートワールムを重合し、熟成させた。熟成接着力は250ダ/cm²を示したに過ぎず、同一表面を、メタキシ化接着剤とスペッターリングした場合とでは全くその接着力を異にすることがわかる。

以上の如き各実施例において一般に、本発明の元案のスペッターリングはきわめて確度で充分よいことがわかるが、これらの確度の好み決定は、フィルムなどにおいてもある程度多量面積を採取し取、アルカリで溶解し、蒸発乾固後、ポーラグラフ、キレート尚定黒色比色分析する方法を採つても充分可能である。また、螢光、X線分析および放射化分析をすれば少量の試料にてさらに

28.

高精度な定量分析ができる。付着厚みは一般的文献にある空気の比算で、令冷凝器を除して平均厚みを算出する重量平均厚みですべてを表したものである。

◎引用文献

- 建築工学ハンドブック 沢山雅夫代表著作 昭36.5.25 第1-159頁 株式会社スター社発行
ライニング研究 全日本塗装技術協会ライニング研究会編集 昭36.4.30 第3-10-3-11頁 日刊工業新聞社発行

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.